

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-240373

(43)Date of publication of application : 12.09.1995

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

(21)Application number : 06-030065

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.02.1994

(72)Inventor : IECHIKA YASUSHI
TAKADA TOMOYUKI
ONO YOSHINOBU

(54) VAPOR GROWING METHOD OF III-V GROUP COMPOUND SEMICONDUCTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide high quality epitaxial vapor growing method of III-V group semiconductor containing little carbon impurities, at least Ga and In as the III group elements as well as N as the V group element even in the low temperature growing step optimum for effectively picking up In.

CONSTITUTION: Within the epitaxial vapor growing method of III-V group compound semiconductor containing at least Ga and In as the III group element as well as N as the V group element, at least triethylgallium as for the Ga material, at least trialkylindium as for the In material, at least hydrazine as for the N material are to be adopted.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-240373

(43) 公開日 平成7年(1995)9月12日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 1 L 21/205

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-30065

(22) 出願日 平成6年(1994)2月28日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 家近 泰

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 高田 朋幸

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(72) 発明者 小野 善伸

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式
会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 3-5族化合物半導体の気相成長方法

(57) 【要約】

【目的】 In を効率的に取り込むのに適した低温の成長においても、炭素不純物の少ない、3族元素として少なくともGaとIn、5族元素として少なくともNを含有する高品質の3-5族化合物半導体のエピタキシャル気相成長方法を提供することにある。

【構成】 3族元素として少なくともGaとIn、5族元素として少なくともNを含有する3-5族化合物半導体のエピタキシャル気相成長方法において、Gaの原料として少なくともトリエチルガリウムを用い、Inの原料として少なくともトリアルキルインジウムを用い、Nの原料として少なくともヒドラジンを用いることを特徴とする3-5族化合物半導体のエピタキシャル気相成長方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 3 族元素として少なくとも Ga と In、5 族元素として少なくとも N を含有する 3-5 族化合物半導体のエピタキシャル気相成長方法において、Ga の原料として少なくともトリエチルガリウムを用い、In の原料として少なくともトリアルキルインジウムを用い、N の原料として少なくともヒドラジンを用いることを特徴とする 3-5 族化合物半導体のエピタキシャル気相成長方法。

【請求項 2】 3-5 族化合物半導体が、 $In_x Ga_{1-x} N$ (式中、 $0 < x < 1$)、 $In_x Ga_y Al_{1-x-y} N$ (式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$)、 $In_x Ga_{1-x} N_y P_{1-y}$ (式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$) もしくは $In_x Ga_{1-x} N_y As_{1-y}$ (式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$) で表される 3-5 族化合物半導体であることを特徴とする請求項 1 記載の 3-5 族化合物半導体のエピタキシャル気相成長方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は 3-5 族化合物半導体の気相成長方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、In で Ga の一部を置換した窒化ガリウム系化合物半導体を成長する方法において、有機金属気相成長法（以下 MOVPE 法と記すことがある。）がよく用いられている。この場合、窒素（N）原料としては、アンモニア（ NH_3 ）、Ga 原料としてはトリメチルガリウム [$Ga(CH_3)_3$ 、以下 TMG と記すことがある。] が主に用いられて来た。しかし、In を含む窒化ガリウム系化合物半導体では In の結晶からの蒸発温度が比較的低いため、一般的に 800℃ 以下での結晶成長が行なわれていた。このような低い温度ではアンモニアの熱分解率が十分でないため、大量のアンモニアが必要となり、工業的な生産性の面でも問題であった。

【0003】 ヒドラジンを用いた場合には、5 族元素の原料/3 族元素の原料の比を小さくすること、すなわち、窒素原料の供給量を少なくすることは可能であるが、不純物の取り込みの点ではまだ問題があった。つまり、TMG を原料とした場合、炭素が結晶に高濃度に取り込まれ、結晶の純度や品質を著しく損なっていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、In を効率的に取り込むのに適した低温の成長においても、炭素不純物の少ない、3 族元素として少なくとも Ga と In、5 族元素として少なくとも N を含有する高品質の 3-5 族化合物半導体のエピタキシャル気相成長方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意検討

の結果、N 原料としてヒドラジンを、Ga 原料としてトリエチルガリウム [$Ga(CH_3)_3$ 、以下 TEG と記すことがある。] を用いることにより、In を効率的に取り込むのに適した低温の成長においても炭素からの汚染が少ない、高品質の結晶を得ることができることを見だし、本発明に至った。すなわち、本発明は、次に記す発明である。

(1) 3 族元素として少なくとも Ga と In、5 族元素として少なくとも N を含有する 3-5 族化合物半導体のエピタキシャル気相成長方法において、Ga の原料として少なくともトリエチルガリウムを用い、In の原料として少なくともトリアルキルインジウムを用い、N の原料として少なくともヒドラジンを用いることを特徴とする 3-5 族化合物半導体のエピタキシャル気相成長方法。

(2) 3-5 族化合物半導体が、 $In_x Ga_{1-x} N$ (式中、 $0 < x < 1$)、 $In_x Ga_y Al_{1-x-y} N$ (式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$)、 $In_x Ga_{1-x} N_y P_{1-y}$ (式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$) もしくは $In_x Ga_{1-x} N_y As_{1-y}$ (式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$) で表される 3-5 族化合物半導体であることを特徴とする (1) 記載の 3-5 族化合物半導体のエピタキシャル気相成長方法。

【0006】 次に、本発明を詳細に説明する。本発明の 3-5 族化合物半導体のエピタキシャル気相成長方法とは、メンデレーエフの元素周期率表における 3 族元素として少なくとも Ga と In、5 族元素として少なくとも窒素（N）を含有する、3-5 族化合物半導体のエピタキシャル気相成長方法に関する。さらに、本発明においては、Ga の原料として少なくともトリエチルガリウムを用い、In の原料として少なくともトリアルキルインジウムを用い、N の原料として少なくともヒドラジンを用いるエピタキシャル気相成長方法に関する。トリアルキルインジウムとしては、トリエチルインジウム（以下 TEI と記すことがある。）、トリメチルインジウム（以下 TMI と記すことがある。）が挙げられるが、トリメチルインジウムが好ましい。

【0007】 また、本発明の目的を損なわない範囲で Ga、In または N の原料として他の公知の化合物を少量併用してもよい。例えば、アンモニア、トリメチルガリウムなどが挙げられる。

【0008】 また、本発明における 3-5 族化合物半導体において、3 族元素として、Ga と In 以外には B、Al が挙げられ、5 族元素として、N 以外に P、As、Sb が挙げられる。これらの原料としては、次のものが挙げられる。本発明に使用する 3 族元素の原料としては、通常、トリメチルホウ素 [(CH_3)₃B]、トリエチルホウ素 ((C_2H_5)₃B) 等の一般式 $R_1R_2R_3B$ (R_1 、 R_2 、 R_3 は水素またはアルキル基であり、 R_1 、 R_2 、 R_3 の少なくとも 1 つはアルキル基で

ある。)で表されるアルキルホウ素;トリメチルアルミニウム $[Al(CH_3)_3]$ 、以下TMAと記すことがある。)、トリエチルアルミニウム $[Al(C_2H_5)_3]$ 、以下TEAと記すことがある。)、トリイソブチルアルミニウム $[Al(i-C_4H_9)_3]$ 等のトリアルキルアルミニウム、トリメチルアミンアラン $[AlH_3N(CH_3)_3]$ 等が挙げられる。これらの原料については、市販されている高純度品を使用することができる。これらは単独でまたは混合して用いられる。

【0009】次に、5族元素の原料としては、前記のヒドラジン以外に、フォスフィン (PH_3) ;ターシャリブチルフォスフィン $[(CH_3)_3CPH_2]$ 、トリメチルフォスフィン $[(CH_3)_3P]$ 、トリエチルフォスフィン $[(C_2H_5)_3P]$ 等の一般式 $R_1R_2R_3P$ (R_1, R_2, R_3 は水素またはアルキル基であり、 R_1, R_2, R_3 の少なくとも1つはアルキル基である。)で表されるアルキルフォスフィン;アルシン (AsH_3) ;ターシャリブチルアルシン $[(CH_3)_3CAsH_2]$ 、エチルアルシン $(C_2H_5AsH_2)$ 、ジエチルアルシン $[(C_2H_5)_2AsH]$ 、トリメチルアルシン $[(CH_3)_3As]$ 等の一般式 $R_1R_2R_3As$ (R_1, R_2, R_3 は水素またはアルキル基であり、 R_1, R_2, R_3 の少なくとも1つはアルキル基である。)で表されるアルキルアルシン;トリメチルアンチモン $[(CH_3)_3Sb]$ 、トリエチルアンチモン $[(C_2H_5)_3Sb]$ 等の一般式 $R_1R_2R_3Sb$ (R_1, R_2, R_3 は水素またはアルキル基であり、 R_1, R_2, R_3 の少なくとも1つはアルキル基である。)で表されるアルキルアンチモン等が挙げられる。これらについても高純度の市販品を使用することが好ましい。これらをヒドラジンに混合してNの他に5族元素を含む化合物半導体を得ることができる。これらは単独でまたは混合して用いられる。

【0010】本発明の3-5族化合物半導体のエピタキシャル気相成長方法により、一般式 $In_xGa_{1-x}N$ (式中、 $0 < x < 1$)、 $In_xGa_yAl_{1-x-y}N$ (式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$)、 $In_xGa_{1-x}N_yP_{1-y}$ (式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)もしくは $In_xGa_{1-x}N_yAs_{1-y}$ (式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$)で表される3-5族化合物半導体を製造することができる。前記3-5族化合物半導体は、3族元素の組成によって制御できる半導体バンドギャップを有しているため、可視光領域から紫外線領域の発光を生じる発光素子に用いることができる。さらに、該3-5族化合物半導体は直接遷移型のバンド構造を有するので、該3-5族化合物半導体を用いて高い発光効率の発光素子が得られる。

【0011】特に、 In の組成が10~80モル%($0.1 < x < 0.8$)の場合には、発光波長を紫色及

びそれより長波長の可視領域にすることができるので、発光素子用途に好ましい。具体的には、発光波長を紫色、青色、緑色、黄色、橙色にすることができる。特に、青色、緑色の発光素子用として重要である。

【0012】図1は本発明を実施するためのMOVPE法による3-5族化合物半導体のエピタキシャル気相成長装置の概略図である。以下、図1にそって本発明を具体的に説明する。キャリアガスは、水素、窒素又はこれらの混合ガスなどが用いられる。マスフローコントローラ1により流量制御されたキャリアガスは恒温槽2によって温度調整されたバブラー3に送込まれ、同バブラーにいれられたTEG中にバブルされ、蒸発したTEG蒸気と共に反応器10に導入される。この時のTEGの導入量は液温によって定まる蒸気圧とバブルされるキャリアガス流量によって制御される。また、トリアルキルインジウム、ヒドラジンもTEGと同様にしてバブリングにより反応器10に導入される。反応器内には外部コイル11により高周波誘導加熱が可能なグラファイト支持台(サセプター)12が設置されており、前記原料及びキャリアガスの混合ガスはその上に設置された基板13付近で熱分解され該基板上に3-5族化合物半導体のエピタキシャル結晶が成長する。反応後のガスは排気孔14から排出される。

【0013】以上は窒化インジウムガリウムの成長例であったが、ヒドラジンと共にフォスフィンまたはアルシン等を供給することによりPまたはAsを含む3-5族化合物半導体のエピタキシャル結晶等を得ることができる。

【0014】

【実施例】次に本発明を実施例によってさらに詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

実施例1

本実施例では、サファイア基板上に常圧MOVPE法で $InGaN$ を成長させた。図1はその装置の概略を示したものである。TEG、TMI及びヒドラジンは、それぞれ恒温槽中のTEGバブラー3、TMIバブラー6およびヒドラジンバブラー9内に保持し、水素をキャリアガスとしてバブリングすることで反応器10に導入する。次に成長方法について説明する。有機洗浄を行なったc面を主面とするサファイア基板13をカーボンサセプタ12上にのせた。キャリアガスである水素の供給量は4リットル/分であった。次にこのサセプタを高周波加熱により800℃まで加熱した。サセプタ温度が800℃で一定になった時点で、TMI、TEG及びヒドラジンの供給を開始した。原料の供給量はTMIを 9×10^{-3} モル/分、TEGを 9×10^{-6} モル/分、ヒドラジンを 9×10^{-4} モル/分とし、30分保持した。得られた成長膜を顕微鏡で観察すると、細かな結晶の集まった多結晶状態であることが分かった。分析の結果、該成長

膜の平均厚さは約 $0.4\mu\text{m}$ であり、該成長膜は $\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ であることがわかった。

【0015】比較例1

TMGをTEGの代わりに用いたことを除いては実施例1と同様の方法で、 InGaN を成長した。実施例1で得られた膜と比較例1で得られた膜を2次イオン質量分析器（以下SIMSと記す）で膜中に取り込まれた不純物の炭素の量を測定した結果を表1に示す。イオン源と*

*として酸素を用いた。炭素に対応するSIMS測定強度をC強度（単位はカウント/秒。）この結果から、本発明の3-5族化合物半導体の成長方法によれば、不純物として取り込まれる炭素の量が少ない、高品質の結晶が得られることがわかる。

【0016】

【表1】

	実施例1	比較例1
C強度	1.2×10^4	1.0×10^6

（注）単位：SIMSで測定したカウント/秒

【0017】

【発明の効果】本発明によれば、炭素不純物の少ない高品質の In と Ga と N を含む3-5族化合物半導体を得ることができ、発光素子の発光効率の向上等に与える効果は大きく、工業的価値が大きい。特に、 In の組成が10～80モル%（ $0.1 < x < 0.8$ ）の場合には、発光波長を紫色及びそれより長波長の可視領域にすることができるので、発光素子用途に好ましい。具体的には、発光波長を紫色、青色、緑色、黄色、橙色にすることができる。特に、青色、緑色の発光素子用として重要である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の3-5族化合物半導体の成長方法において用いる装置の1例の概略図。

※【符号の説明】

1. マスフローコントローラー
2. 恒温槽
3. TEGバブラー
4. マスフローコントローラー
5. 恒温槽
6. TMIバブラー
7. マスフローコントローラー
8. 恒温槽
9. ヒドラジンバブラー
10. 反応器
11. 高周波加熱用外部コイル
12. サセプター
13. 基板
14. 排気孔

【図1】

